

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP402019470A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02019470 A  
TITLE: METHOD FOR FORMING FUNCTIONAL DEPOSIT FILM  
PUBN-DATE: January 23, 1990

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
FUJIOKA, YASUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME  
CANON INC  
COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP63165894  
APPL-DATE: July 5, 1988

INT-CL (IPC): C23C016/50  
US-CL-CURRENT: 427/569

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable formation of deposit film having good efficiency by activating raw material gas containing H with plasma of inert gas in the method for introducing precursor to be film making material and activated seed interacting with the above in film making space.

CONSTITUTION: He of inert gas is introduced into plasma generating chamber 103 from an introducing pipe 102, and by introducing microwave into the chamber 103 through a wave introducing tube 104, the plasma of He is generated. This plasma extends along carrying tube 105 and reaches to activation space 107. Further,  $\text{SiF}_4$  is introduced into an activation chamber 109 from an introducing pipe 108, and by introducing the microwave into the chamber 109 through a wave introducing tube 110, the raw material gas is activated. Under this condition, while holding the inner pressure in the film making chamber 101 to the prescribed value, the film-making is continued, to deposit a-Si(H,F) film on the substrate 112. By this method, the raw material gas for the activating seed containing H can be activated in the film making space near the substrate with plasma of inert gas, which has long life and is possible to carry, and even in case the substrate has large area, the deposit film having good quality is obtd. at good efficiency.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-19470

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月23日

C 23 C 16/50

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 機能性堆積膜の形成方法

⑯ 特 願 昭63-165894

⑰ 出 願 昭63(1988)7月5日

⑱ 発 明 者 藤 岡 靖 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 荻上 豊規

明 細 書

(従来技術の説明)

1. 発明の名称

機能性堆積膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

基体上に機能性堆積膜を形成するための成膜空間に、堆積膜形成用の原料となる前駆体と、前記前駆体と相互作用をする活性種とを導入する事によって前記基体上に機能性堆積膜を形成する方法にして、水素を含む原料ガスを不活性ガスのプラズマにより前記基体近傍の成膜空間で活性化せしめるようにすることを特徴とする機能性堆積膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は堆積膜、とりわけ機能性膜、殊に半導体デバイス、光起電力素子、薄膜半導体素子、電子写真用の感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイスなどに用いる非晶質乃至は結晶質の堆積膜を形成するのに好適な方法に関する。

従来、熱CVD法のような高温プロセスを必要とせず、プラズマCVD法のように堆積膜がプラズマにさらされてダメージを受けることのない堆積膜形成方法として、特開昭61-179869号に紙や特開昭61-184817等に記載されているような方法、すなわち、基体上に堆積膜を形成するための成膜空間に、堆積膜形成用の原料となる前駆体と、前記前駆体と相互作用をする活性種とを導入することによって、前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成方法が知られている。

こうした従来の堆積膜形成方法では、一般に、水素を含む原料ガスを活性化して水素を含む活性種を生成するようにするが、水素を含む活性種の寿命は短いので、その生成を成膜空間の近くで行う必要がある。

そして、大面積の基体表面に均一な膜を堆積しようとする場合、従来は活性種生成のための活性化装置を成膜空間の大きさにあわせて大型化あるいは多数化することで対応している。しかし、活

性化装置の大型化、あるいは多数化による装置全体の複雑化のために、生産装置に多大の設備投資が必要とされること、更にその操作の爲の管理項目も増えて工程操作が複雑になること等の問題点がある。

(発明の目的)

本発明は、従来の機能性堆積膜形成方法における上述の問題点を解決して、効率よく所望の機能性堆積膜を形成する方法及び装置を提供することを目的とするものである。

本発明の他の目的は、水素原子を含む活性種と成膜に寄与する前駆体とを使用し、前記活性種の利用効率を向上せしめて、所望の機能性堆積膜を効率よく形成する方法及び装置を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、大面積の機能性堆積膜を形成するについて、水素原子を含む活性種の生成装置を従来におけるように大型化乃至多様化する必要のない機能性堆積膜の形成方法及び装置を提供することにある。

に反応したりして、前駆体をより効率よく堆積膜が形成出来る状態にする役目を荷うものを云う。従って、活性種としては、形成される堆積膜を構成する構成要素に成る構成要素を含んでいても良く、或いはその様な構成要素を含んでいなくとも良い。

本発明での「不活性ガス」とは、He、Ne、Ar等の希ガスをさし、1種のみで用いても、2種以上併用してもよい。

本発明では、生成される前駆体は、生産性及び取扱い易さなどの点から、その寿命が0.1秒以上、より好ましくは1秒以上、最適には10秒以上あるものが、所望に従って選択されて使用される。

本発明において、前駆体を生成させるための成膜用の原料ガスとしては、ケイ素とハロゲンを含む化合物、炭素とハロゲンを含む化合物、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。

これらの化合物は、それぞれ単独で用いて

(発明の構成)

本発明による機能性堆積膜の形成方法は、基体上に堆積膜を形成するための成膜空間に、堆積膜形成用の原料となる前駆体と、前記前駆体と相互作用をする活性種とを導入して相互反応せしめ前記基体上に堆積膜を形成する機能性堆積膜の形成方法にあつて、水素を含む原料ガスを不活性ガスのプラズマにより励起せしめて活性種を生成せしめるようにすることを特徴としている。

すなわち本発明による機能性堆積膜の形成方法は、まず寿命が長く、輸送の可能な不活性ガスのプラズマを形成し、それを成膜空間の近くまで輸送し、そのプラズマによって水素原子を含む活性種の原料ガスを活性化することにより、寿命の短い水素を含む活性種を基体近傍の成膜空間の近くで生成しうるようにしたものである。

尚、本発明での「前駆体」とは、形成される堆積膜の原料に成り得るものを云う。「活性種」とは、前記前駆体と化学的相互作用を起して例えば前駆体にエネルギーを与えたり、前駆体と化学的

も、また、適宜必要に応じて併用しても差支えない。

ケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状シラン化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば $\text{Si}_u\text{Y}_{2u-2}$  (uは1以上の整数、YはF、Cl、Br及びIより選択される少なくとも1種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化ケイ素、 $\text{Si}_v\text{Y}_{2v}$  (vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $\text{Si}_u\text{H}_x\text{Y}_y$  (u及びYは前述の意味を有する。 $x+y=2u$ 又は $2u+2$ である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的な化合物としては例えば $\text{SiF}_4$ 、  
 $(\text{SiF}_2)_2$ 、 $(\text{SiF}_2)_3$ 、 $(\text{SiF}_2)_4$ 、  
 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{F}_8$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_4$ 、  
 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $(\text{SiCl}_2)_2$ 、  
 $\text{SiBr}_4$ 、 $(\text{SiBr}_2)_2$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_2\text{Br}_6$ 、  
 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiHBr}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{I}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ 、

などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらのケイ素化合物は、1種のみで用いても2種以上を併用してもよい。

また、炭素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状炭化水素化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば  $C_u Y_{x+y}$  ( $u$  は1以上の整数、 $Y$  は  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  及び  $I$  より選択される少なくとも1種の元素である。) で示される鎖状ハロゲン化炭素、 $C_v Y_{x+y}$  ( $v$  は3以上の整数、 $Y$  は前述の意味を有する。) で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $C_u H_x Y_y$  ( $u$  及び  $Y$  は前述の意味を有する。  $x+y=2u$  又は  $2u+2$  である。) で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的な化合物としては、例えば  $CF_4$ ,  $(CF_2)_2$ ,  $(CF_2)_3$ ,  $(CF_2)_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $CHF_3$ ,  $CH_2F_2$ ,  $CCl_4$ ,  $(CCl_2)_2$ ,  $CBr_4$ ,  $(CBr_2)_2$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $C_2Br_4$ ,

$Ge_2F_6$ ,  $GeH_2F_2$ ,  $GeH_4F_2$ ,  $Ge_2H_2F_4$ ,  $Ge_2H_2F_6$ ,  $GeCl_4$ ,  $(GeCl_2)_2$ ,  $GeBr_4$ ,  $(GeBr_2)_2$ ,  $Ge_2Cl_6$ ,  $Ge_2Br_6$ ,  $GeHCl_3$ ,  $GeHBr_3$ ,  $GeH_2I_2$ ,  $Ge_2Cl_2F_2$  などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらゲルマニウム化合物は、1種のみで用いても2種以上を併用してもよい。

成膜用の原料ガスを複数種用いる場合には、予め混合して活性化空間内に導入することもできるし、あるいはこれらの成膜用の原料ガスを夫々独立した供給源から各個別に供給し、活性化空間に導入することもできる。

また、活性種の原料ガスとしては、水素を含むガスが用いられる。水素を含むガスとしては、水素単体、あるいは水素とハロゲンを含む化合物(例えば  $HF$ ,  $HCl$  ガス等)、これらと  $Ar$ ,  $He$  等の不活性ガスを併用したものを挙げることができる。

本発明の方法により形成される堆積膜は、成膜中又は成膜後に不純物元素でドーピングすること

$CHCl_3$ ,  $CHI_3$ ,  $C_2Cl_2F_2$  などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらの炭素化合物は、1種のみで用いても2種以上を併用してもよい。

また、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状水素化ゲルマニウム化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば  $Ge_u Y_{x+y}$  ( $u$  は1以上の整数、 $Y$  は  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  及び  $I$  より選択される少なくとも1種の元素である。) で示される鎖状ハロゲン化ゲルマニウム、 $Ge_v Y_{x+y}$  ( $v$  は3以上の整数、 $Y$  は前述の意味を有する。) で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、 $Ge_u H_x Y_y$  ( $u$  及び  $Y$  は前述の意味を有する。  $x+y=2u$  又は  $2u+2$  である。) で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的な化合物としては例えば  $GeF_4$ ,  $(GeF_2)_2$ ,  $(GeF_2)_3$ ,  $(GeF_2)_4$ ,  $Ge_2F_6$ ,

が可能である。使用する不純物元素としては、 $p$  型不純物として、周期律表第Ⅲ族Aの元素、例えば  $B$ ,  $Al$ ,  $Ga$ ,  $In$ ,  $Tl$  等が好適なものとして挙げられ、 $n$  型不純物としては、周期律表第Ⅴ族Aの元素、例えば  $P$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $Bi$  等が好適なものとして挙げられるが、特に  $B$ ,  $Ga$ ,  $P$ ,  $Sb$  等が最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される電気的、光学的特性に応じて適宜決定される。

かかる不純物元素を成分として含む物質(不純物導入用物質)としては、常温常圧でガス状態であるか、あるいは少なくとも堆積膜形成条件下で気体であり、適宜の気化装置で容易に気化する化合物を選択するのが好ましい。具体的な化合物としては、 $PH_3$ ,  $P_2H_4$ ,  $PF_3$ ,  $PF_5$ ,  $PCl_3$ ,  $AsH_3$ ,  $AsF_3$ ,  $AsF_5$ ,  $AsCl_3$ ,  $SbH_3$ ,  $SbF_3$ ,  $SbH_5$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_3H_9$ ,  $B_5H_{11}$ ,  $B_6H_{10}$ ,  $B_6H_{12}$ ,  $AlCl_3$  等を挙げることができる。不純物元素を含む化合物は、1種のみを

用いても2種以上併用してもよい。

不純物元素を成分として含む化合物は、ガス状態で直接、或いは水素を含むガスや、不活性ガスと混合して成膜空間内に導入しても差支えないし、或いは成膜用の原料ガスと同様に、あらかじめ活性化して、その後成膜空間に導入することもできる。

本発明において、前駆体を生成させる方法としては、各々の条件、装置を考慮してマイクロ波放電、高周波放電、低周波放電、直流放電等の電気エネルギー、ヒーター加熱、赤外線加熱等の熱エネルギー、光エネルギー等の活性化エネルギーが使用されるが、所望により上記励起エネルギーに加えて触媒との接触又は添加を行っても良い。成膜用の原料ガスを複数種用いる場合には、予め混合して活性化空間内に導入することもできるし、あるいはこれらの成膜用の原料ガスを夫々独立した供給源から各個別に供給し、活性化空間に導入することもできる。

また、本発明において、不活性ガスをプラズマ

後に堆積膜のアニール処理をしたりする際にも使用される。また、加熱ヒーター114を介して加熱される基体112の加熱温度は、熱電対115によりモニタされる。

102は不活性ガスのガス導入管であり、プラズマ生成用の不活性ガスは不図示のガス供給源より、該ガス導入管102を介してプラズマ化室103に導入される。104は、不図示のマイクロ波発生装置で発生したマイクロ波をプラズマ化室103へ導くためのマイクロ波導波管である。不活性ガスはプラズマ化室103において、そこに導波管104そしてプラズマ化室103の周囲壁を介して投入されるマイクロ波エネルギーの作用でプラズマ状態となり、輸送管105を経て活性化空間107へ輸送される。

106は水素を含む活性種の原料ガスの導入管であり、活性種の原料ガスは不図示のガス供給源より、該ガス導入管106を介して活性化空間107、107、…へ輸送され、そこで、上述のようにして輸送されて来る不活性ガスのプラズマ

化させる方法としては、各々の条件、装置を考慮してマイクロ波放電、高周波放電、低周波放電、直流放電等の電気エネルギー、光エネルギー等の励起エネルギーが使用される。

尚、プラズマ化装置の配置は使用する不活性ガスのプラズマの伸びの程度を考慮して、プラズマが活性種の原料ガスの活性化空間まで届くように決める。

本発明の機能性堆積膜の形成方法を実施するについては適宜の装置を使用することができるが、好適なものとして第1図に示す類の装置構成のものを挙げることができる。

第1図において、101は成膜空間Aを有する成膜室であり、成膜空間Aには、基体支持台113を有し、その表面に所望の基体112が載置されている。114は加熱ヒーターであり、該加熱ヒーターは、基体支持台113内に設けられていて成膜操作時に基体を加熱できるようにされている。該加熱ヒーター114はまた、必要に応じて成膜前に基体112を加熱処理したり、成膜

と接触して活性化され活性種となり、成膜空間A内に導入される。

一方、108は成膜用の原料ガスのガス導入管であり、成膜用の原料ガスは不図示のガス供給源より、該ガス導入管108を介して活性化室109に導入される。110は、不図示のマイクロ波発生装置で発生したマイクロ波を活性化室109へ導くためのマイクロ波導波管である。成膜用の原料ガスは活性化室109において、そこに導波管110そして活性化室109の周囲壁を介して投入されるマイクロ波エネルギーの作用で活性化されて前駆体となり、輸送管111を経て輸送管開口111'、111'…を介して成膜空間A内に導入される。

活性化空間107、107、…は、輸送管開口111'、111'、…に対応して設けられているのが好ましく、該活性化空間107、107、…と輸送管開口111'、111'、…は並列に配置されても、或いは直列に配置されてもよい。しかしいずれの場合にあっても、活性種と前駆体

とが基体112の表面近傍の空間(成膜空間A)で効率的に接触して基体112の表面への膜堆積が効率的になされるように設計することが望ましい。

117は排気管であり、不図示の排気装置に接続されている。また116は、成膜空間Aの圧力(内圧)を計測するための圧力計である。

本発明によれば、活性種、即ち水素原子を含む活性種の利用効率は向上し、それにより前駆体の利用効率も向上し、その結果所望の機能性堆積膜を効率よく形成することができる。更に、大面積の基体を使用しても、従来におけるように、水素原子を含む活性種の生成装置を大型化乃至多様化する必要なくして、所望の大面積の機能性堆積膜を効率よく形成することができる。

#### (実施例)

以下、実施例を挙げて本発明の内容を更に詳しく説明するが、本発明はそれら実施例により限定されるものではない。

できた。

一方、ガス導入管108からは、不図示のポンプより $\text{SiF}_4$ を30sccmで活性化室109へ導入し、導波管110を通して活性化室109へ100Wのマイクロ波を導入した。このとき、活性化室109から輸送管111にかけて発光がみられ、活性化室109で原料ガスの活性化が行われて、活性化された原料ガス(前駆体)が成膜空間へ導入されたことが確認できた。

この状態で成膜室101の内圧を0.2Torrに保ちながら60分間成膜を続け、ガラス基体112上に $\text{a-Si(H, F)}$ 膜を堆積した。

上記方法で得られた膜の各部分の膜厚を測定したところ3600Åの $\pm 4\%$ 以内でありほぼ均一であった。また、試料の表面の縦、横それぞれ25mm間隔に真空蒸着によって導電率測定用の $\text{Au}$ のギャップ電極(電極間隔200 $\mu\text{m}$ )を8 $\times$ 8=64組形成し、各部分での暗導電率、光導電率(633nm,  $4 \times 10^{18} \text{photons} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ の単色光照射)及びそのバラツキを調べた。

#### 実施例1

第1図に示した装置を用い、以下の如き操作によってアモルファスシリコン薄膜を堆積した。

まず、200mm $\times$ 200mmコーニング社7059ガラス基体を支持台に載置し、 $10^{-6}$ Torrに減圧した後、ヒーター114でガラス基体112を250℃に加熱した。

ガス導入管102を通じて、不図示のポンプよりプラズマ化室103へHeを300sccm導入し、導波管104を通してプラズマ化室103へ100Wのマイクロ波を導入してHeのプラズマを生起した。生起したプラズマは輸送管にそってのび活性化空間107までとどいていた。

また、ガス導入管106からは、不図示のポンプより $\text{H}_2$ を20sccmで活性化空間107へ導入した。このとき、活性化空間107から成膜空間へのびる発光がみられ、この発光スペクトル中には $\text{H}\alpha^*$ (656nm)の発光が観測された。このことから活性化空間107で水素の活性化が行われて、活性種が成膜空間へ導入されたことが確認

できた。その結果、暗導電率は $1.5 \times 10^{-10} \text{S} / \text{cm}$ (300K)の $\pm 4\%$ 以内光導電率は $2.0 \times 10^{-4} \text{S} / \text{cm}$ (300K)の $\pm 6\%$ 以内の値を示し、良質の膜がほぼ均一に堆積したことが確かめられた。

#### (比較例1)

ガス導入管106は使用せず、ガス導入管102からHeガスのかわりに $\text{H}_2$ を20sccm導入した他は実施例1と同様にして60分間成膜を続け、ガラス基体上に $\text{a-Si(H, F)}$ 膜を堆積した。

実施例1と同様に膜厚、暗導電率、光導電率を調べたところ膜厚は1500~3500Å、暗導電率は $1 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-9} \text{S} / \text{cm}$ (300K)光導電率は $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{S} / \text{cm}$ (300K)と、堆積膜は不均一であった。

#### 実施例2

第1図に示した装置を用いて、第3図に示した層構成を有する太陽電池を作成した。

基体112を表面を鏡面研磨した200mm $\times$

200mmのステンレス板に変え、各ガス導入管に流すガス種及び印加マイクロ波電力をそれぞれ第1表の様に變えたほかは実施例1と同様にして、基体上にpin/pinのタンデム構造を堆積し、その上に膜厚700ÅのITO透明電極をマスクを用いて第2図(1)に示すようなパターンで形成して、更に、その上にマスクを用いて第2図(2)に示すような膜厚2μmのAgの集電電極を蒸着する。分離された9つのセルに100mW/cmのAM-1を照射して開放電圧、短絡電流を測定し、その分布を調べたところ、開放電圧は±1%以内、短絡電流は±5%以内の範囲に入っており、堆積膜の均一性の高いことが確かめられた。

#### (比較例2)

ガス導入管106は使用せず、ガス導入管102から不活性ガスに変えてガス導入管106から導入していた水素を導入し、水素を直接活性化するようにしたほかは実施例2と同様にして太陽電池を作成した。

こうして得られた9つのセルの開放電圧、短

絡電流を測定し、その分布を調べたところ、開放電圧は±8%、短絡電流は±20%のばらつきがあり、堆積膜は場所によって不均一であった。

#### 実施例3

第1図に示した装置を用いてアモルファスシリコンゲルマニウム薄膜を堆積した。

導入ガスとして導入管108からSiF<sub>4</sub> 30sccmにGeF<sub>4</sub>を1.0sccmを混合して導入した他は実施例1と同様に、100Wのマイクロ波を加え、成膜室内の圧を0.2Torrに保ちながら60分間成膜を続け、ガラス基体112上にa-SiGe(H, F)膜を堆積した。上記の方法で得られた膜の各部分の膜厚を測定したところ4500Åの±4%以内でありほぼ均一であった。また、実施例1と同様の方法で暗導電率、光導電率及びそのバラツキを調べた。その結果暗導電率は $1.5 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$  (300K)の±4%以内、光導電率は $8.2 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$  (300K)の±6%以内の値を示し、良質の膜がほぼ均一に堆積した

ことが確かめられた。

#### (比較例3)

ガス導入管106は使用せず、ガス導入管102にHeの代わりにH<sub>2</sub>を20sccm導入し、水素を直接活性化するようにした他は実施例3と同様にして60分間でa-SiGe(H, F)膜を堆積した。

実施例3と同様に膜厚、暗導電率、光導電率を調べたところ膜厚は3000~5000Å、暗導電率は $0.5 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$  (300K)、光導電率は $0.8 \times 10^{-10} \sim 8 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$  (300K)と、堆積膜は不均一であった。

表 1

層No	材料と膜厚	前駆体の原料ガスと印加マイクロ波電力	不活性ガスと印加マイクロ波電力	活性種の原料ガス
第1層	n型微結晶Si 200Å	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 30sccm PH <sub>3</sub> /He 3sccm 100W (1000ppm)	Ar 500sccm 100W	H <sub>2</sub> 60sccm
第2層	i型非晶SiGe 3000Å	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 30sccm GeF <sub>4</sub> 1sccm 100W	Ar 500sccm 100W	H <sub>2</sub> 20sccm
第3層	p型微結晶Si 100Å	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 30sccm BF <sub>3</sub> /He 3sccm 100W (1%)	Ar 500sccm 100W	H <sub>2</sub> 60sccm
第4層	n型微結晶Si 100Å	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 30sccm PH <sub>3</sub> /He 3sccm 100W (1000ppm)	He 500sccm 100W	H <sub>2</sub> 60sccm
第5層	i型非晶Si 1500Å	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 30sccm 100W	He 500sccm 100W	H <sub>2</sub> 20sccm
第6層	p型非晶SiC 100Å	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 30sccm C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> 3sccm 100W BF <sub>3</sub> /He 5sccm (1%)	He 500sccm 100W	H <sub>2</sub> 20sccm



## 〔発明の効果〕

本発明の堆積膜形成方法によれば、基体が大面積の場合にも、原料ガスを活性化して水素を含む活性種を生成する活性化装置を大型化あるいは多数化することなく、良質で均一な堆積膜を形成することができ、堆積膜形成装置の簡素化をすることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の堆積膜形成方法を実現する堆積膜形成装置の一例を示す模式的概略図である。

第2図(1)は、本発明を用いて製造される太陽電池上の透明電極のパターン図であり、第2図(2)は該透明電極上の集電電極のパターン図である。

第3図は、本発明を用いて製造される太陽電池の断面の模式的概略図である。

図において、101…成膜室、102、106、108…ガス導入管、103…プラズマ化室、104、110…導波管、105、111…輸送管、107…活性化空間、109…活性化室、112、301…基体、113…基体支持台、

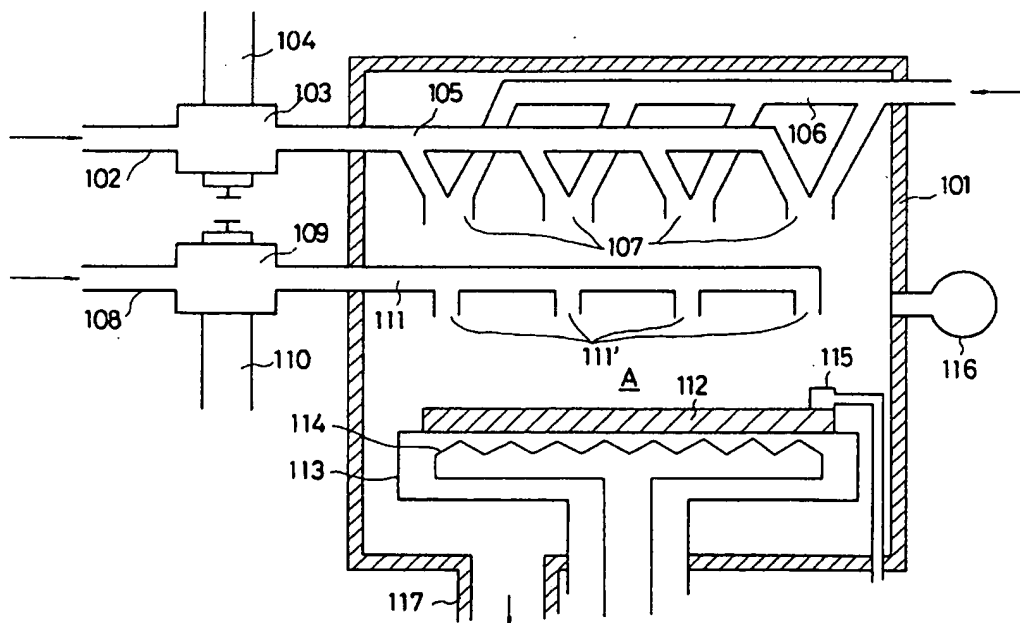
114…加熱ヒーター、115…熱電対、116…圧力計、117…排気管、201…ITOのない部分、202…ITOのついた部分、203、309…集電電極、302、305…n層、303、306…i層、304、307…p層、308…ITO。

特許出願人 キヤノン株式会社

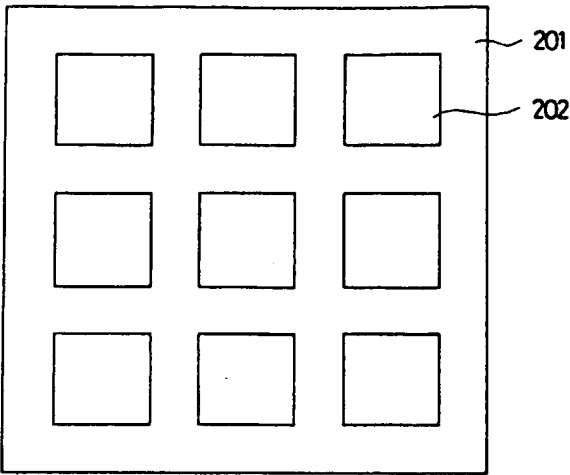
代理人 弁理士 荻上豊規



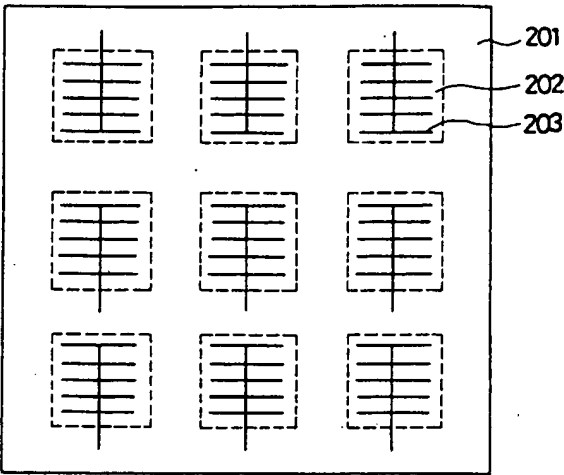
第1図



第 2 図 ( 1 )



第 2 図 ( 2 )



第 3 図

